

# Best Available Copy

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-293159

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

A 61 J 1/10

A 23 L 1/00

B 32 B 1/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 8214-4B

7016-4F

7445-3E

A 61 J 1/00

331 A

B 65 D 1/00

A

審査請求 未請求 請求項の数9(全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平4-181044

(71)出願人 000149000

株式会社大協精工

東京都墨田区墨田3丁目38番2号

(22)出願日 平成4年(1992)7月8日

(72)発明者 須藤 盛皓

東京都墨田区墨田3丁目32番7号

(31)優先権主張番号 特願平3-181164

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(32)優先日 平3(1991)7月22日

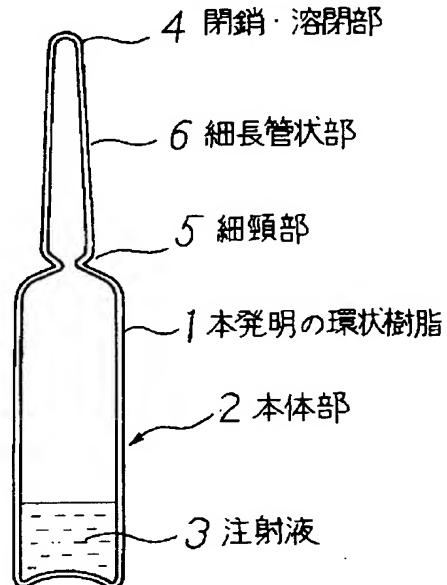
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(54)【発明の名称】衛生品用容器

(57)【要約】

【目的】医薬品、食品その他の衛生品を保存するための衛生品用容器を提供する。

【構成】本発明は環状オレフィン系化合物又は架橋環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂又は樹脂組成物からなる衛生品用容器、あるいは容器表面に上記環状オレフィン系化合物もしくは架橋環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂又は該樹脂組成物を少なくとも1層積層してなる衛生品用容器である。本発明容器は内容物の品質を長期にわたり安定して保持し、各種の公定書に規定する試験に合格できる非常に衛生性の高い容器である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂を含有する材料からなる衛生品用容器

【請求項2】前記環状オレフィン系化合物が単環式オレフィン系化合物類及びこれらのアルキル誘導体、アクリレート誘導体から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1記載の衛生品用容器。

【請求項3】前記架橋多環式炭化水素系化合物が環内又は置換基に不飽和結合を1以上有してなることを特徴とする請求項1記載の衛生品用容器。

【請求項4】前記環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂が、低級オレフィン類、芳香族類又は低級オレフィン類もしくは芳香族のビニルモノマーを共重合体成分として含有することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の衛生品用容器。

【請求項5】前記環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂がオレフィン系樹脂及び/又は合成ゴム類との混合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の衛生品用容器。

【請求項6】前記環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂が臭素価1以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の衛生品用容器。

【請求項7】前記環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂が軟化点130°C以上であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の衛生品用容器。

【請求項8】容器表面に1以上の積層を有してなる衛生品用容器において、該積層の少なくとも1層が前記環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分として含有する樹脂を含有する材料からなる請求項1記載の衛生品用容器。

【請求項9】前記環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂を含有する材料を、ガラス製容器、金属製容器又はプラスチック製容器の内面に積層してなる請求項8記載の衛生品用容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は衛生品用容器に関し、詳しくは、日本薬局方、食品衛生法等において法的に規定される物質、例えばワクチン、抗生物質、ビタミン類、糖類、アミノ酸類、電解質などの医薬品、栄養剤、輸液類、化粧品、調味料その他の食品など衛生性を要する物質やこれらに準ずる物質を、長期にわたり衛生性を確保して安定に保存できる容器類に関する。

## 【0002】

【従来の技術】医薬品類、栄養剤、輸液類、食料品等の衛生上最適な容器として、古くはガラス素材が使用されて来た。このガラスは製造及び加工が容易で安価なソーダライムが多い。このソーダライムはアルカリの出透、溶出が高く、ガラスの微粉末の剥離等のために、医薬品容器とする場合には、pH調節用の緩衝剤、内容物の変質防止剤、酸化防止剤等をその内容物に添加してきた。また、アルカリ質の少ないホウケイ酸ガラスを素材として管瓶、バイアル瓶としている。但し、ホウケイ酸ガラスでも完全ではなく、薬中の浮遊微粒子発生やガラス面の撥水性をなくすために、ガラス内面に硫黄、亜硫酸ガス、硫酸アンモンなどを被覆する処理や、ガラス容器内面にシリコーン油、変性シリコーン化合物をスプレーまたは塗布した後約250~300°Cに加熱処理する技術がある（特開昭57-165466号公報）。また、最近の技術としては、容器内面に金属酸化物をコーティングして加熱処理する技術（特開平2-192436号公報）、ガラス容器内をスチレン系ゴム状ブロック共重合体を加熱被覆した技術（特開昭61-222738号公報）がある。ガラス素材を医薬品容器素材として使用する場合のガラス品質に関しては、第12改正日本薬局方（以下JP12とも略す）に「注射剤用ガラス容器試験法」があり、米国薬局方XXI（以下、USPと略す）、ブリティッシュスタンダード3263（以下、BSと略す）にも規格値が定められている。

【0003】ところが、最近上記した以外に新しい問題が出現している。その一つは、ガラス瓶内の注射薬液を投与の際に、薬液が瓶口から流出すると同時に病院室内の細菌等を含んだ空気が瓶内に入り込み、薬液を細菌汚染して注射器内に入り、人体に投与されてしまうことである。次に、ガラスアンプル容器は薬を入れて溶閉するので、密封容器としては最も厳密な容器であることは公知である。しかし使用の際にはヤスリ等を用いてキズをつけて折るが、この時に破壊されたガラス粒子片が薬液内に入りそのまま投与されてしまう問題がある。また、油等の食料品や医薬品の多くは、光、紫外線等によって変質し易い。この防止策として、ガラス素材中に鉄又はマンガン化合物を入れるが、これらの金属はガラス瓶内の表面から剥離して微粒子として内容物の食品、医薬品に混入汚染するので、これも問題である。

【0004】上記のような問題のあるガラス容器に変わって、プラスチック容器の採用が多くなってきた。これに対する、公定書規格としては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)についての昭和46年の第8改定日本薬局方の規定がある。また、USP17版、BS、フランス薬局方、スイス薬局方、北欧薬局方及びドイツ工業規格（以下、DIN58365と略す）などに輸液用プラスチック容器試験法が規定してある。更に食品衛生法の厚生省告示第370号、同第20号（昭和57年2月）、米国FD

50

AのFood Additive Support Fなどにも規定している。  
 【0005】プラスチック類は軽いという大きな特徴を有する反面、いろいろの問題を持っている。その概要を述べると、PVCは軟化点60～100℃、吸水、透湿性を有する。加工に際しての添加剤例えは可塑剤(DOP, DOAなど)、安定剤(重金属又は軽金属塩類など)やPVCモノマーが浮遊して溶出してくるので、衛生上に問題が大きい。PEは軟化点115～125℃で、高温殺菌に耐える素材としては疑問を有する。また酸素、空気、不活性ガス(窒素など)、炭酸ガスの吸収透過性が極めて大きいことは、内容物を酸化させることに繋がり、長期保存用容器の素材としては不適当である。なお、このものは不透明樹脂である。PPはPEと同様に酸素、空気、不活性ガスの吸収、透過性が極めて大きいので、内容物を酸化、変質異臭発生させやすい素材である。不透明性で柔軟性がない。特に蒸気殺菌、高圧蒸気殺菌では硬化し、破断し易くなり、容器用素材としては問題が多い。従って、近年はこれに他のモノマーと共に重合させたり、あるいは混合して組成物としたものが多く用されつつあるが、やはり多くの問題点を持ってい\*20

\*る。ポリエチレンテレフタレート(PET)は、近年医薬品、食品用容器として多用される樹脂である。この樹脂は水蒸気透湿が高いのみでなく、酸素その他のガスの透過が大きく、酸、アルカリに弱く、容器の成形後に固定が困難で変形し易い容器である。エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)は、老化即ち熱、酸素により酸化し易く、容易に臭いを放出し、内容物・薬を吸着する性質が大きい。ポリ塩化ビニリデン又は塩化ビニリデン・塩化ビニル共重合体(PVDC)は純品の樹脂は熱分解と着色し易く、加工性が悪い。またモノマーを発現し易いので可塑剤、安定剤を加えている。従って、可塑剤、安定剤の溶出がある。以上の樹脂の性質の比較、その他市販品について、表1にまとめて示す。表1中、PSはポリスチレン、PCはポリカーボネート、ナイロンはポリカプロラクタム、LDPEは低密度ポリエチレン、MDPEは中密度ポリエチレン、HDPEは高密度ポリエチレンを示す。

【0006】

【表1】

材質	バリヤー性		透 明 性	耐 水 性	耐 熱 性	耐 寒 性	強 度	成 形 性
	水蒸気	ガス						
LDPE	○	×	○	◎	△	○	×	◎
MDPE	○	×	○	◎	△	○	×	◎
HDPE	◎	×	△	◎	○	○	×	◎
PP	○	×	○	◎	○	△	△	●
PET	○	○	◎	○	○	◎	◎	◎
PVC	○	○	◎	○	△	△	○	●
PS	△	×	◎	○	○	○	○	●
PC	△	×	◎	○	◎	○	◎	○
ナイロン	△	◎	◎	△	◎	○	◎	◎
EVA	△	×	○	○	△	◎	○	○
PVDC	●	◎	○	○	○	○	○	○

【0007】表1における評価は、●:秀、◎:優、○:良、△:可、×:不可である。表1に示す如く、PVDCの評価が優れるが、前記の如く可塑剤、安定剤溶

出の問題があり、医薬品用には不十分である。またすべての項目に優以上の評価を有する樹脂は一つもなく、上記樹脂を素材にした容器では内容物は短時間に変質し、

初期の品質を保持することは困難である。

【0008】従って2種類以上のプラスチックを組み合わせ複合・積層容器、包装材とする技術が検討され、酸素、空気、光などの透過を防止しつつも軽い容器が商品化されている。また、熱に弱いPE、PVCも耐熱性素\*

\*材と組み合わせると除菌程度の加熱には耐え得る容器となる。現在知られているプラスチックの組み合わせ例で比較的衛生性の高いものを表2に示す。

【0009】

【表2】

組合せ(積層)材料	酸素の透過性	水の透過性
PET/A1/PE		1以下
PET/PE		12以上
PET/EVOH/LDPE	0.3~1.0	0.9~2.1
ナイロン/EVOH/LDPE	6	8
ナイロン/PVDC/PP	4.2	2.1
PP/EVOH/PE	4	6
PE/EVOH/PE	4	7

【0010】上記の他にPE/ナイロン/PE、PET/ナイロン/PET、ナイロン又はPVDC/PE、PET/PVDC/PE、PP/ナイロン/PE、ナイロン/PE、成形用A1/PP、PE/EVA/LDPE、PVDC/PP/PE、PVC/PE、PC/PP等が知られている。

【0011】ところで、一般にプラスチックは二軸延伸することによって硬度、引張強さが増大し、酸素、空気の透過性が低下し(ガスバリヤー性向上)、透明性が改良される。故に、樹脂を射出成形した後に再び加熱して延伸(多くはブロー延伸)し冷却して製品としたプラスチック容器が、油類や醤油、味噌等の容器に適用されている。しかし、これらもまだ不満足な性質のものが多い。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような現状に鑑みてなされたものであり、食品、栄養剤、医薬品、化粧品、調味料を製造時の品質(初期品質)で長期に保存することを可能とする衛生品用容器の提供を課題とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は上記した課題を解決する手段として、環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂を含有する材料からなる衛生品用容器を提供する。本発明における前記環状オレフィン系化合物としては、単環式オレフィン系化合物類又はこれらのアルキル誘導体、アクリレート誘導体が特に好ましい。また、本発明における前

記架橋多環式炭化水素系化合物としては、環内又はその置換基に不飽和結合を1以上有してなるものが特に好ましい。本発明において、前記環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂(以下、本発明の環状樹脂とも称する)が、低級オレフィン類、芳香族類又は低級オレフィン類もしくは芳香族のビニルモノマーを共重合体成分として含有するものであってもよく、またオレフィン系樹脂及び/又は合成ゴム類との混合物であってもよい。更に、本発明の環状樹脂は、臭素価が1以下、軟化点が130°C以上のいずれかの特性値を有するものであることが特に好ましい。本発明はまた、容器表面に1以上の積層を有してなる衛生品用容器において、該積層の少なくとも1層が環状オレフィン系化合物を重合体成分として含有する樹脂を含有する材料からなる衛生品用容器を提供し、特に好ましくは該環状オレフィン系樹脂又は樹脂組成物を積層される容器(本体)として、ガラス製、金属製又はプラスチック製のものが挙げられる。

【0014】

【作用】近年、コールタール、ナフサ分解等により得られるC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>各留分の各モノマーの分離、精製技術及び各モノマーの重合触媒等に関する新技術によって、特徴ある樹脂が開発されつつあり、中でも環状オレフィン系モノマーの重合体に関して目ざましい進歩が見られる。本発明者らは、このような環状オレフィン系化合物や架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂が、耐アルカリ、耐酸、耐水、耐薬品性において優れた特性を有し、高融点で耐熱、耐酸化性であり、透明性を



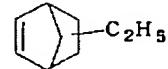
ビシクロ[2.2.1]2,5-ヘプトジエン

【化7】

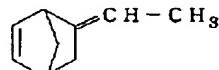
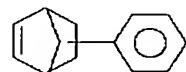


エチル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプトエン、

10 【化8】

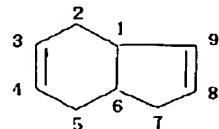
エチリデン-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプトエン  
(エチリデン-2-ノルボルネンとも称する)、

【化9】

20 フェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、  
【化10】

ジシクロ[4.3.0]-3,8-ノナジエン

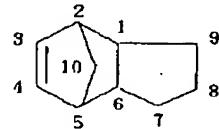
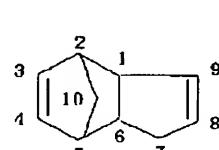
【化11】

シクロオクテン、  
【化5】

等の単環オレフィン系化合物及びこれらに例えればメチル基、エチル基等の低級アルキル基が1~3個置換してなる低級アルキル誘導体、アクリレート誘導体等を挙げることができる。

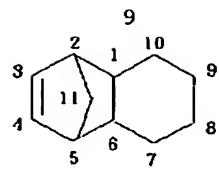
【0016】架橋多環式炭化水素系化合物類としては、二環式以上の架橋環式炭化水素化合物であって、特には架橋多環式オレフィン系化合物とその誘導体、あるいは架橋多環式飽和炭化水素化合物でその置換基に不飽和二重結合を有するものが特に好ましい。即ち、架橋多環式シクロアルケン系化合物類及びその低級アルキル誘導体、アリル誘導体、アラルキル誘導体、架橋多環式シクロアルカン系化合物のビニル誘導体、アリルオキシカルボキシ誘導体、(メタ)アクリルオキシ誘導体等が挙げられる。

【0017】更に具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

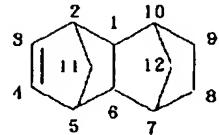
ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプトエン、  
【化6】トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン、  
【化12】40 トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3,8-デセテン  
(3,8ジヒドロ-ジシクロペントジエンとも称する)、  
【化13】トリシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン、  
【化14】

(6)

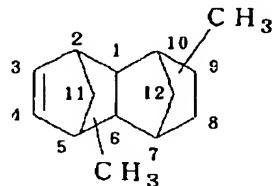
特開平5-293159



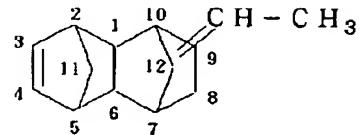
テトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-フデセン、  
【化15】



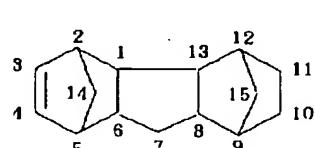
ジメチル-テトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
【化16】



エチリデン-テトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
【化17】

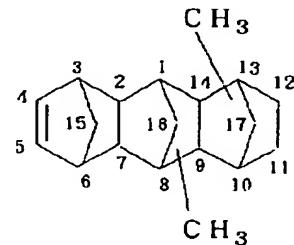


ペンタシクロ[7, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 0, 0<sup>9,13</sup>, 1<sup>9,12</sup>]-3-ペンタデセン、  
【化18】

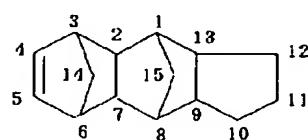


10

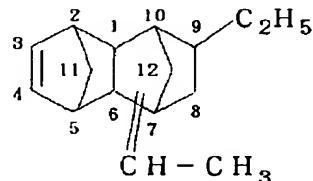
\*ジメチル-ヘキサシクロ[6, 6, 1, 1<sup>3,6</sup>, 1<sup>10,13</sup>, 0<sup>2,7</sup>, 0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン、  
【化19】



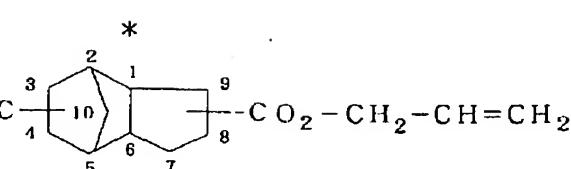
ペンタシクロ[6, 5, 1, 1<sup>3,6</sup>, 0<sup>2,7</sup>, 0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセン、  
【化20】



20 エチリデン-エチル-テトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
【化21】

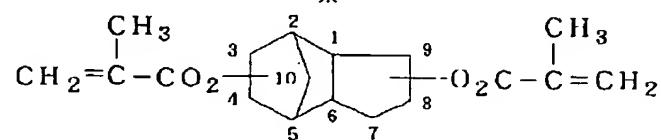


ビス(アリルオキシカルボキシ)トリシクロ[4, 3, 0, 1<sup>2,5</sup>]-デカン、  
【化22】



ビス(メタクリルオキシ)トリシクロ[4, 3, 0, 1<sup>2,5</sup>]-デカン、  
【化23】

※



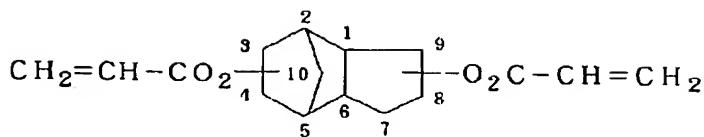
11

ビス(アクリルオキシ)トリシクロ[4, 3, 0, 1  
1, 1']-デカン

\*【化24】

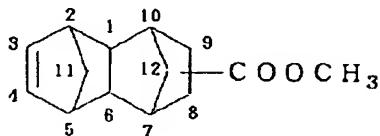
12

\*



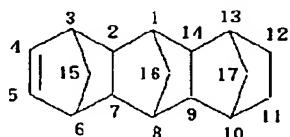
メチルオキシカルボニルテトラシクロ[4, 4, 0, 1  
1, 1', 1'', 1''']-3-ドデセン、

【化25】



ヘキサシクロ[6, 6, 1, 1<sup>3, 6</sup>, 1<sup>10, 13</sup>,  
0<sup>2, 7</sup>, 0<sup>9, 14</sup>]-4-ヘプタデセン、

【化26】



【0018】本発明の環状樹脂においては、上記した環状オレフィン系化合物及び架橋多環式炭化水素系化合物から選ばれる1種以上を重合体成分とするが、これらの重合体成分と共に重合可能な低級オレフィン類、芳香族類又は低級オレフィン類もしくは芳香族のビニルモノマーを共重合体成分として含有することができる。このような他の重合体成分の具体例としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、メチルベンゼン、ノルボルネン、ブテン、ビニルトルエン等を挙げることができる。このような他の共重合体成分は2種以上併用してもよい。

【0019】本発明の環状樹脂を合成するには公知技術によればよく、例えば特公昭47-11818、同58-43412、同61-1442、同62-19761、特開昭50-75700、同55-129434、同58-127728、同60-168708、同61-115916、同61-271308、同63-221118、同63-243103、特開平2-180976各号公報等に記載の技術を挙げることができる。

【0020】より具体的には大別して下記の3つの方法を利用できる。

(1) シクロペントタジエン類と対応するオレフィン類又は環式オレフィン類とを、付加環化反応(ディールス・アルダー反応、Diels Alder Reaction)することにより、架橋環式炭化水素モノマーを得て、該モノマーを溶媒中でアルミニウム、アルキルアルミニウム化合物、バナジウム系化合物、タンクスチタン系化合物、ホウ素系化

合物を触媒として重合して樹脂状物とし、該樹脂を精製して架橋環式炭化水素樹脂を得る方法。

10 (1) 本発明の環状樹脂の重合体成分とする素材モノマー、例えば低級アルキルシクロアルケン化合物、シクロアルカジエン系化合物、架橋多環式アルカジエン化合物、架橋多環式アルケン化合物等を、溶媒中で、触媒としてバナジウム、アルミニウム、タンクスチタン、ホウ素化合物などを使用して重合反応を行い、高分子量樹脂状物とする。次に、該樹脂状物をニッケル、白金触媒等で水素添加して本発明の環状樹脂とする方法。

(3) 架橋多環式化合物のアクリロイル誘導体を光及び/又は有機過酸化物で重合して架橋環式樹脂を得て、該樹脂を精製して本発明の環状樹脂とする方法。以上の三種の重合反応においては、更にオレフィン系化合物、芳香族化合物等のモノマーを添加して共重合体とすることもできる。

【0021】前記したいずれの重合方法によるとも、本発明の環状樹脂体中に、重合成分としたモノマー、低分子量オリゴマー、金属触媒等が存在することは、臭気の発生及び衛生的性質の低下の点で好ましくない。従って、本発明に用いる環状樹脂としては、その軟化点が130°C以上(ASTM D 1525)を満足する樹脂であることが好ましい。更に、該環状樹脂は臭素価(JIS K 2543)1以下であることが、好ましい。環状樹脂の臭素価が1を越えると、衛生的な衛生品用容器に着色、変色が起こる。この着色、変色に対する一つの対策として、老化防止剤を添加する。

【0022】本発明の環状樹脂に添加する老化防止剤としては、2-6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート(商品名:イルガノックス1076、チバガイギー社製)、テトラキス[メチレン(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(商品名:イルガノックス1010、チバガイギー社製)、トコフェノール、4, 4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)(商品名:アンテージRC、川口化学(株)製)、ビス(2, 2, 6, 6, -テトラメチルビペリジル)セバケート(商品名:サノールLS-770、三共(株)製)、1, 3, 8-トリアザ-7, 7, 9, 9-テトラメチル-*n*-オクチルースピロ[4, 5]デカン-2, 4-ジオン(商品名:サノールLS-772、三共(株)製)、ジステアリル-チ

オジプロビオネット（商品名：アンチゲンTPS、住友化学（株）製）、ベンタエリスリトールテトラキス（ $\beta$ -ラウリル-チオ-プロビオネット）（商品名：スマライザーTPD：住友化学（株）製）、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン（商品名：アイオノックス330、IC1社製）、トリス（2, 4-ジ- $t$ -ブチルフェニル）ホスファイト（商品名：イルガノックス168、チバガイギー社製）等がある。これらの老化防止剤は環状樹脂の熱、光、酸素によるゲル化を防止する。老化防止剤の添加量は環状樹脂100重量部に対し0.1～1重量部であり、数種類を併用することもできる。

\*

比重	: 0.98～1.3	(ASTM D792)
引張強度	: 200～1000 kg/cm <sup>2</sup>	(ASTM D638)
引張伸び	: 3～300%	(ASTM D638)
曲げ弾性率	: 1～50×10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup>	(ASTM D790)
軟化点	: 130以上	(ASTM D1525)
透明性	: 90～100%	(ASTM D1003)
吸水率（%）	: 0.01～0.1%	(ASTM D570)
臭素価	: 0～1	(JIS K2543)

## 第12改正日本薬局方

4.8 納液用ゴム栓試験法 : 適合

4.9 納液用プラスチック容器試験法 : 適合

本発明の環状樹脂は上記のごとく、軟化点、物理的性質（引張強度など）、強靭性が高く、酸やアルカリなどに對しても不活性で、水分の吸湿、透湿、酸素、空気に対して難透過性で、耐寒性及び耐熱性を有し、非結晶性で透明性を有する超高分子樹脂体である。

【0025】本発明の環状樹脂又は環状樹脂組成物は、さらにオレフィン系樹脂の一種以上と混合した組成物としてもよい。該オレフィン系樹脂としては、例えば各種ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PE）、ナイロン（アモルファスナイロンを含む）、PET、PBT、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリブテン、メチル-ブテン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、メチル-ベンテン共重合体、並びにオレフィン系化合物のグラフト又はブロック共重合体が挙げられる。

【0026】本発明においては、上記環状樹脂又は環状樹脂組成物と合成ゴム類との混合物、アロイ化物とすることもある。合成ゴム類としては、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー共重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体、イソブレン-イソブチレンゴムなどが挙げられる。このように、樹脂類、ゴム類と混合する場合、本発明の環状樹脂を全量中の30重量%以上にすることが好ましい。環状樹脂の含有量が30重量%未満では、本発明の特徴とする衛生性（例えば耐アルカリ栓など）が十分には示されず、汎用樹脂製容器類との差がなくなるからである。

\* 【0023】本発明の環状樹脂中の環状オレフィンモナーの含有量は30重量%以上が好ましい。また、該環状樹脂の分子量は5000～1000000000であり、低分子量樹脂は高粘稠体であるが、高分子樹脂になると粉末樹脂になる。樹脂の加工、即ち樹脂製品の成形については、加工操作上困難が生じる場合には、加工助剤を用いることが好ましい。該加工助剤としては、高級脂肪酸又は高級脂肪酸エステル、シリコン油、フッ素油などの1種以上を、環状樹脂100重量部に対し0～10重量%添加することができる。

【0024】本発明の環状樹脂の性質は以下のとおりである。

\*

【0027】本発明の衛生品用容器は、本発明の環状樹脂又は環状樹脂組成物をそのまま成形するか、またこれらを他の樹脂と積層する。このような他の樹脂としては、例えばエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂（EVOH）、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びそのケン化物（EV A）、ナイロン（アモルファスナイロンを含む）、エチレン-ビニル共重合樹脂、PE、PP、PET、ポリメチルベンテン、PVDC、アクリル樹脂、アクリル変性樹脂、エチレン-プロピレン共重合樹脂、エチレン-ブテン共重合体、及びオレフィン系グラフト又はブロック共重合体等が挙げられる。

【0028】以上記載した本発明の衛生品用容器には、本発明の環状樹脂と前記積層樹脂に極性基を持つ樹脂類が存在するため、両者を積層溶着することにより、容器内容物の品質保証を向上する。この際、接着剤又は両樹脂の混合物からなる積層体層を用いることにより良好な接着が実現すると同時に環状樹脂の衛生性をより一層向上する一策となる。

【0029】また、容器内容物が光（紫外線）や酸化により変質することを防止する目的で、積層する樹脂に、紫外線吸収剤、紫外線遮光剤等を配合することができる。紫外線吸収剤、遮光剤としては、例えばp-t-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ

t-ブチルフェニル) - 5-クロルベンゾトリアゾール、ビス(2, 2, 6, 6, -ジメチル-4-4ビペリジン)セバケート(商品名 サノールLS770、チバガイギー社製)、ポリマータイプのヒンダートアミン(商品名 サノールLS944、チバガイギー社製)、微粒子酸化チタン又は亜鉛華などが挙げられ、これらの1種以上を合計量で0.01~2重量%配合することが好ましい。

【0030】本発明の環状樹脂の特徴は、極めて高い衛生性を有することである。その評価の第1項として、医薬品容器試験法、即ちJP12、USP、BS、ISOなどの輸液用プラスチック容器試験法に合格し得る。また、医薬的な衛生性に関する高度な試験にも適合し得る。従って、化粧品、食品用の容器・包装剤としても適している。即ち、食品の中でも油類、醤油の容器には、加熱殺菌可能のこと、空気酸化防止性があること、香りを保全できること、輸送が容易であること等、医薬品に要求されるものと同様を要求されるからである。一方、食料品、化粧品、医薬品等の衛生品は種類が非常に多く、それに運搬、輸送の簡便性、商品価値から美的外観・形状の問題、その上一番重要な品質保持等を考慮して、その容器としては、大きなドラム、樽(洋酒など)、缶類、ボトル類、袋類、バイアル類、PTP(Press Through Pack)、SP(スリップ包装)、分画した容器、アンプルなどと種々の形状があるが、本発明の環状樹脂はいずれの形状にも適用できる。

【0031】更に具体的に述べれば、本発明容器は医薬品の場合、非常に不安定な薬でも高品位で長期間品質を保持できる容器である。例えば多くの抗生物質は吸湿性を有し空気酸化し易いが、これを3年~5年間、90~110の力値を保つ容器となる。また、ホルモン剤等は製剤に不安定なため凍結乾燥製剤とされるが、この際の凍結乾燥製法に適する容器となる。注射できる液体に対しては、アミノ酸、ブドウ糖及び電解質(食塩など)の三種類をパックした包装にも適し、このときには透明な袋で品質保持性が良く、運搬し安く、急患に薬液を投与し易い包装体にできる。その他に顆粒、錠剤のカプセルまたはPTP包装体など、多種類の容器として適用することができる。その上更に、薬、内容物を製造初期の品質を長期に保つことができるという大きな特長がある。

【0032】本発明の衛生品容器は以上説明したような本発明の環状樹脂又は樹脂組成物そのものから成形されたものでもよいし、これに更に他の材料を積層したものでもよい。また、他の材質の容器例えば、ガラス、金属類、プラスチック等の表面に本発明の環状樹脂を積層したものでもよい。この積層には、塗布等によるもの、接着や溶着したもの、本発明の環状樹脂フィルムをコーティングしたもの等、種々の公知の積層手段によることができる。

【0033】本発明の環状系樹脂を使用して、衛生品容

器を製造する方法は、公知のオレフィン系樹脂成形技術を適用し得る。混合手段にはブラベンダー、ブラストグラフ、一軸あるいは二軸押出機、強力スクリュー型混合機、バンパリーミキサー、ニーダー・ロールなどを使用でき、成形には射出成形、圧縮成形、押出成形(ミート成形、ブロー成形)などの手段を利用できる。即ち、環状樹脂をスクリューで加熱、可塑化、混合などで押し、ローリング即ちTダイで圧延し、フィルムにして溶着し、袋状包装体とする。この時にTダイにてフィルムにして他の樹脂例えばナイロン、PVDC: PVOH、PP、PE、紙、アルミニウムなどと共に押出した多層フィルムにて包装・容器にことができる。本発明の環状系樹脂を使用した容器の成形には、インジェクションブロー方式を適用し得る。なお、ブローに押出機を組み合わせて多数の樹脂を多層ブローすることで容器を製造することもできる。多層ブロー品とすれば、ナイロン、PVDC、EVA、PVOH、PE等と積層・溶着した容器・包装体になし得るので、使用目的に対応した非常に性能の良い容器とができる。なお、環状オレフィン系樹脂、又は架橋多環式樹脂と他の樹脂とを積層したパリソンを作り、このパリソン(吹込成形で押出機又は射出成形機から押し出され中空管になった可塑性プラスチックをいう。金型内で空気圧により膨張する以前の状態で、通常は中空であるが、必要に応じて有孔管のものもある)を加熱-延伸-冷却工程を経た延伸容器、特に二軸に2倍以上延伸した容器とすることにも、本発明の環状樹脂は適している。

【0034】前記のように本発明の環状樹脂と他の樹脂を積層・溶着し、高圧殺菌を行っても、気孔の発生や、剥離は殆ど生じない。但し、樹脂の組合せにより剥離することもあるが、その場合には公知の接着剤を使用するか、プラスチック面をスパッタして接着することができる。該接着剤としては、アイオノマーのようなカルボニル基、無水フタル酸基を含有する樹脂、EVA、シランカップリング剤等が好ましく、強固な接着ができる。具体的には、接着しようとする樹脂の両者を適当に混合し、一層以上を積層して強力な接着製品になり得る。

【0035】

【実施例】以下に本発明に係る環状樹脂の合成方法、該樹脂または樹脂組成物を用いた本発明の衛生品用容器の製造を具体的に説明するが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

#### 環状樹脂の合成例1: DCP重合体

10リットルの攪拌機付き反応器に精製・脱水したトルエン3.6リットル、精製したトリシクロ[4,3,0,1<sup>2,3</sup>] - 3,8-デセン(DCP)1.2kgを入れ、窒素雰囲気下にトリエチルアルミニウム72g、トリエチルアミン236g及び四塩化チタン62gを温度5°C以下で加え、25°Cに昇温して24時間攪拌、重合を行なう。その後、メタノール500mlにて反応停

止し、メタノールにて樹脂を析出せしめ、アセトン-イソプロピルアルコール(1:1)にて洗浄し、真空低温乾燥した。重合体800gを得た。5リットルの攪拌機オートクレーブに上記で得た重合体を10重量%シクロヘキサン溶液として入れ、バラジウムカーボン25gを水素雰囲気下に加え、水素置換を行ない、120°Cに昇温し水素圧70気圧にて水素を補充して12時間水素添加を行う。水素添加後、触媒を遠心分離し、多量のアセトン-イソプロピルアルコール(1:1)混合溶媒にて沈殿させる。得られた樹脂100重量部に老化防止剤としてBHT 0.4重量部、アンチゲンTPS 0.1重量部を加え、樹脂(以下樹脂(a)と呼ぶ)560gを得た。この樹脂(a)は軟化点152°C以上、臭素価0.2であった。

#### 【0036】環状樹脂の合成例2: DCP-エチレン共重合体

10リットルの反応容器に攪拌機、滴下ロートを付け、精製、脱水したトルエン5リットルを入れ、次に精製、脱水したDCP 350gを入れ、温度を3°C以下に保ち、触媒としてエチレンアルミニウムセスキクロリド0.5gとジクロロエトキシオキソバナジウム110gを、乾燥したエチレンと窒素ガス(1:2)の混合ガスを通じながら滴下、温度20°C、攪拌下に上記混合ガスを2時間通じて重合を行なう。次にメタノール30mlで共重合を停止し、メタノール中にて共重合体を析出し、アセトンで洗浄し、真空低温乾燥を行い、共重合体312gを得た。次に5リットルの攪拌機付きオートクレーブに上記で得た共重合体を10重量%シクロヘキサン溶液として加え、バラジウムカーボン25gを入れ、反応器内を水素ガス置換後、攪拌しつつ120°Cに昇温した。次に同温度で水素圧70気圧に昇圧し、同圧に水素を補充しながら10時間水素添加を行なう。次に遠心分離で触媒を除去し、多量のアセトン-イソプロピルアルコール(1:1)混合溶媒中に沈殿させ、濾過し、共重合体100重量部に対し老化防止剤BHTを0.6重量部加え、真空乾燥し、樹脂(以下樹脂(b)と呼ぶ)300gを得た。該樹脂(b)の軟化点は146°C、臭素価0.1であった。

#### 【0037】環状樹脂の合成例3: 架橋多環式化合物と单環オレフィンの共重合体

10リットルの攪拌機付き反応容器に精製、脱水したトルエン4.5リットルと精製、脱水したヘキサンシクロ[6,6,1,1<sup>3,6</sup>,1<sup>10,13</sup>,0<sup>2,7</sup>,0<sup>8,14</sup>]4-ヘプタデセンとシクロヘキサンの混合(1:1)モノマー300gに、エチルアルミニウムセスキクロリド90g、ジクロロエトキシオキソバナジウム15gを窒素雰囲気下に温度5°C以下に滴下し、温度10°Cに昇温して24時間攪拌、重合反応を行う。次にメタノール150mlにて重合を停止し、更にメタノールにて共重合体を析出し、洗浄、濾別する。共重合体樹脂を合成例

2と同様な操作で水素添加を行い、得られた共重合体100重量部にイルガノックス1076(商品名)0.3重量部を添加、均一に混合し、真空乾燥し、樹脂(以下樹脂(c)と呼ぶ)160gを得た。該樹脂(c)の軟化点136~156°C、臭素価0.2であった。

#### 【0038】環状樹脂の合成例4

10リットルの攪拌機付反応器に精製、脱水したシクロヘキサン5リットルと精製、脱水したジメチル-テトラシクロ[4,4,0,1<sup>2,5</sup>,1<sup>7,10</sup>]3-ドデセン300gを仕込み、次にジクロロエトキシオキソバナジウム20g、エチルアルミニウムセスキクロライド110gを窒化雰囲気下に温度5°C以下にて滴下し、窒素ガス:水素ガス=150:1の混合ガスを温度10°Cにて15時間通じて重合を行う。次にイソプロピルアルコールを1リットル添加して重合を停止し、更にイソプロピルアルコールにて重合体を析出し、洗浄する。この重合体100重量部にイルガノックス168(商品名)0.1重量部、アイオノックス330(商品名)0.2重量部を添加し、真空乾燥を行う。得られた樹脂の軟化点141~150°C、収量182gであった。この樹脂を樹脂(d)という。

#### 【0039】環状樹脂の合成例5

5リットルの攪拌機付反応器に、精製したビス(メタクリルオキシ)トリシクロ[4,3,0,1<sup>2,5</sup>]3-デカン500gとシクロヘキサン500gをフラスコに入れ、窒素流通下に過酸化ベンゾイル30gを添加し、均一に混合し、徐々に昇温し、120°Cにて7時間重合反応を行なう。溶媒を除去し、t-ブチルパーオキシベンゾエート30gと4,4'-チオビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)3gを均一に添加し、金型温度170°Cにて10分間加熱し、樹脂粉末とし、温水にて充分洗浄する。得られた樹脂(以下樹脂(e)と呼ぶ)の軟化点は320°C以上、臭素価1.3であった。

#### 【0040】環状樹脂の合成例6: 架橋多環式化合物

メチルオキシカルボニルテトラシクロ[4,4,0,1<sup>2,5</sup>,1<sup>7,10</sup>]3-ドデセン250gと1,2-ジクロロエタン1000ml、1-ヘキセン1.9gに、触媒として六塩化タンゲスタンの濃度0.05mol/リットルのクロロベンゼン溶液46ml、バラアルデヒドの濃度0.1mol/リットルの1,2-ジクロロエタン溶液35ml、トリイソブチルアルミニウムの濃度0.5mol/リットルのトルエン溶液19mlを、窒素ガス雰囲気下に攪拌機付反応器2リットルに加えて、60°Cで10時間重合反応を行なう。重合物にメタノール50mlを加えて重合を停止し、溶媒を蒸発し、アセトン-メタノール(1:1)混合溶液にて洗浄した後に、真空乾燥する。次にテトラヒドロフラン4500mlに重合物を溶解し、バラジウム5重量%のバラジウム-アルミニウム触媒23gを加え、水素ガス圧力100kg/cm<sup>2</sup>で温度170°Cで5時間水素添加反応を行っ

た。以下、環状樹脂の合成例1の水素添加物後処理と同様に処理して重合樹脂を得る。該樹脂100重量部にBHT 0.5重量部を添加し樹脂(f)とする。樹脂(f)の軟化点147°C以上、臭素値0.05であった。

**[0041] 環状樹脂の合成例7**

10リットルの攪拌機付反応容器に、精製、脱水したトルエン5リットルを仕込み、窒素ガス雰囲気下に精製したテトラシクロ[4,4,0,1<sup>2,5</sup>,1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセン152g、メチルシクロヘキセン19gを入れ、次にエチルアルミニウムセスキクロリド18g、バナジウムオキシトリクロリド11gを温度5°C以下で混合する。次にガス吹込管より乾燥したエチレン：窒素ガス=1:2の混合ガスを流しつつ昇温して10°Cにし、同混合ガス15リットルを1時間費やして流して重合反応を行なう。次にメタノール50mlを加えて反応を停止し、更に多量のメタノールで樹脂を析出し、アセトン・イソプロピルアルコール(1:1)混合溶媒で洗浄して重合体100重量部にイルガノックス1070(商品名)0.3重量部を加えた。得られた樹脂(g)は臭素値0.5、軟化点152°C以上であった。

**[0042] 環状樹脂の合成例8**

10リットルの攪拌機付反応器に、精製、脱水したトルエン7リットルを仕込み、窒素ガス雰囲気下にテトラシクロ[4,4,0,1<sup>2,5</sup>,1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセン930gと、ビシクロ[2,2,1]−2−ヘプトエン70g、1−ヘキサン5g、塩化タングステン6g、テトラフェニルスズ7gを添加し、温度50°Cで3時間重合を行う。重合後にメタノールを加えて樹脂を析出し、アセトンとメタノールの(1:1)混合液で樹脂を洗浄し、後に真空乾燥を行う。樹脂量980g。得られた樹脂を合成例1と同様な方法で水素添加を行なった。得ら

れた樹脂は、軟化点155~160°C、樹脂量930gに対してBHTを0.5重量%添加して使用した(以下、樹脂(h)と称する)。

**[0043] 実施例1~8: アンブル成形とその製品評価**

前記した環状樹脂の合成例にて得た本発明の樹脂(a)~(g)について、押出機のシリンダー温度180~260°Cで溶融可塑化した後、ダイ内温度200~250°Cで、ノズルより窒素ガス約6kg/cm<sup>2</sup>にてアンブル金型温度70~100°Cに射出し、アンブルを成形した。アンブル容量20ml、厚さ30μmであった。成形したアンブルを精製水、アルコールで洗浄、乾燥し、アスコルビン酸注射液(日本薬局方規格品)を仕込み、図1に示すように口栓を密閉する。図1において1は本発明の環状樹脂、2は容器本体部、3は注射液、4は閉鎖・密閉部、5は細頸部、6は細長管状部を表す。この薬入りアンブルをオートクレーブ内に入れ、底部に蒸留水を入れ、酸素圧力10kg/cm<sup>2</sup>、温度60°Cにて48時間、劣化促進処理を行なう(ASTMD572に準拠)。アスコルビン酸の定量は第11改正JPに準拠して行なう。即ち、2,6-ジクロルフェノール・インドフェノールNa試液で淡紅色が5秒間持続するまで滴定する。最初の仕込み量を100%として劣化促進処理後の残存量(%)を表3に示す。なお、PE、PP、PETについても実施例1~8と同様な手法でアンブルを作成し、アスコルビン酸の容器内の劣化を促進させてその残存量を測定した(比較例1~3)。その結果も表3に示す。又、市販のガラスアンブルについても比較として同様に行い(比較例3)、その結果も表3に示す。

**[0044]**

**【表3】**

例	アンプルの樹脂	アスコルビン酸の残存率
実施例 1	(a)	75%
実施例 2	(c)	70
実施例 3	(d)	70
実施例 4	(f)	80
実施例 5	(e)	75
実施例 6	(g)	60
実施例 7	① (a) + P E	55
実施例 8	② (g) + E V A	65
比較例 1	③ P E	20
比較例 2	④ P P	10
比較例 3	⑤ P E T	40
比較例 4	⑥ ガラス	90

【0045】表3中の記号については、以下の通りである。

①L-L D P E (商品名 ウルトゼックス三井石油化学製)を20重量部混合して可塑化した。

②エチレン量80重量%で部分ケン化物、融点約170~200°C [ペトロセン282 (商品名)、東洋曹達工業(株)製]を10重量部混合して可塑化した。

③L D P E (商品名 スミカセンG201、住友化学(株)製)

④エチレン含有量が5重量%のエチレン・プロピレン共重合体 (商品名 モディックP-300F、三菱油化

40 (株) 製)

⑤商品名TR-4550、帝人(株)製

⑥市販品を洗浄して使用した。

【0046】本試験は湿度100%、温度60°Cの条件下、酸素、湿度のアンプル樹脂通過によるアスコルビン酸の分解を測定する促進老化試験である。表3の結果から、本発明品は、P E、P P、P E Tに比較してアスコルビン酸の残存率が高いことが明らかである。また本発明の実施例の間でも差がある。また、樹脂(a)とP Eを併用した実施例7は、樹脂(a)のみのアンプルよりアスコルビン酸の残存率が低く、樹脂(g)とE V Aを

併用した実施例8では、(g)の樹脂のみの場合より残存率が高い。本発明の樹脂アンプルは、ガラスアンプルに比較してアスコルビン酸の残存率は少ない。なお、アンプル金型の代わりに、バイヤル瓶形の金型を使用することにより、バイヤル瓶を射出成形することができる。

【0047】実施例9～12：ガラス容器の内面処理試験

ソーダライムガラス製バイヤルの内面にアーグリシドキシプロビルトリメトキシシランとN-β(アミノエチル)アミノプロビルメチルジメトキシシランの混合物を散布、均一に塗布し、その塗布面上に本発明の環状樹脂をブロー法にて積層し、更に温度160±5°Cに約5分間加熱溶着した。瓶内を精製水で洗浄する。塗膜厚さ約10μmの製品(以下αと略す)が得られる。別のバイヤル瓶にプライマーとしてビニルトリス(1-ブチル-オキシ)シランを散布、均一に塗布し、さらに本\*

\*発明の環状樹脂をブロー法にて積層し、以下製品αと同様に処理し、塗膜厚さは同程度にした製品(以下βと略す)を得る。図2に示す。1は本発明の環状樹脂、2は本体部、7はガラス部、8は容器口部である。図2の(b)部分は部分断面図であって、熱溶着部とは混合樹脂及び/または接着剤からなることを意味する。以上的方法で作られた製品について、第11改正日本薬局方(JP11と略記)の試験「27. 注射剤用ガラス容器試験法(ii) 第2法」に準拠して試験した。即ち蒸留水90容積%を入れ、温度121°Cで20時間加熱し、その水を0.02N硫酸で滴定した。その試験結果を表4に示す。またJP12の試験「48. 輸液用プラスチック容器試験法」に準拠した試験も行った。その試験結果を表5に示す。

【0048】

【表4】

例	積層樹脂 (略称)	0.02N硫酸の滴定値(m1) [JP11の規格値は0.10m1以下]
実施例 9	(d) のα	0.05
実施例 10	(d) のβ	0.05
実施例 11	(f) のα	0.05
実施例 12	(f) のβ	0.05
比較例 5	なし	0.4

【0049】

【表5】

項目	実施例9	実施例12	JP12の規格値
積層樹脂(略称)	(d) の $\alpha$	(f) の $\beta$	
鉛	0.05以下	0.05以下	
カドミウム	0.01以下	0.01以下	
性状	99.7	99.5	無色透明
泡立ち	0.5	1.0	3分以内
pH	0.3	0.4	1.5以下
塩化物	0.5以下	0.5以下	
SO <sub>4</sub> 塩	0.5以下	0.5以下	
PO <sub>4</sub> 塩	0.3以下	0.3以下	
NH <sub>3</sub> 塩	0.2以下	0	
KMnO <sub>4</sub> 還元性物質	0.1	0.2	1.0m1以下
蒸発残留物	0.05	0.05	1.0mg以下
紫外吸収スペクトル	0.03	0.03	0.05以下
急性毒性	異常なし	異常なし	異常なし
皮内反応	異常なし	異常なし	異常なし
発熱性物質	適合	適合	適合すること
溶血性物質	なし	なし	ないこと
移植性	異常なし	異常なし	適合すること

【0050】表4に示すように、比較例5のソーダライムガラスのバイヤルからのJP11によるアルカリの溶出量は大きいが、これに対して本発明の環状樹脂フィルムを内層に積層した実施例9～12では、アルカリの溶出を防止できることがわかる。また、表5に示すように本発明の樹脂フィルムはJP12に記載しているPE, PPに適用される衛生試験に合格している。

【0051】実施例13～19：輸液用容器

本発明の樹脂を押出機にて、スクリュー内にて加熱、可塑化し、ダイスに押し出すと共に、数本のロールを通してフィルムとする(Tダイ法という)。また、表6に示す別の樹脂を同様なTダイ法によりフィルムにし、その両フィルムが冷却する以前に両樹脂フィルムをロールを

40

通して積層したフィルムとする。必要ならば接着剤を使用する場合もある。また、市販の樹脂フィルムについても同様な工程にて積層フィルムにした。なお、積層したフィルムの厚さは合計で約0.2mmとした。次に製造したフィルムを高周波加熱融着にて図3の(a)に概略断面を示し、(b)に積層部分の拡大図を示すような、柔軟なる輸液用容器を製造する。なお、熱溶着部10は混合樹脂及び/又は接着剤からなることを意味する。積層した各樹脂名とその性質を表6に示す。評価は◎：優(0.5以下)、○：良(1以下)、△：可(1以上)、×：不可(5以上)である。

【0052】

【表6】

例	本発明の樹脂 (内層)	積層する他の樹脂 (外層)	接着剤	積層物の性質 <sup>1)</sup>	
				酸素透過性	水蒸気透過性
実施例13	(a)+(f) 3 : 1	ナイロン <sup>2)</sup>	なし	○	○
実施例14	(b)+(g) 3 : 1	EVA <sup>3)</sup>	なし	○	○
実施例15	(d)	延伸ナイロン <sup>4)</sup>	5)	○	○
実施例16	(d)	PVDC <sup>6)</sup>	7)	○	○
実施例17	(d)	EVOH <sup>8)</sup>	EVA <sup>3)</sup>	○	△
実施例18	延伸(f)	延伸ナイロン <sup>4)</sup>	なし	◎	○
実施例19	(d)	9)	なし	◎	○
実施例20	(d)+PE 4 : 1	10)	なし	△	○
比較例6	PP <sup>11)</sup>	なし	なし	×	○
比較例7	PE <sup>12)</sup>	なし	なし	×	○

【0053】表6の詳細は以下の通りである。

1) 酸素透過性: ASTM-D1434-58法、二連式ガス  $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day.atm.}$  、水蒸気透過性: JIS-Z-0208に準拠、40°C、90%RH、カップ法による重量増加より測定、 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day.}$

2) ナイロンMXD6(商品名)、三菱瓦斯化学(株)製。

3) ソアノールE(Soarno1E)(商品名)、日本合成化学工業(株)製、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化樹脂。

4) サントニール(商品名)三菱モンサント化成(株)製、二軸延伸ナイロン。

4) エンブレム(商品名)、ユニチカ(株)製。

5) ハイミラン(商品名)、三井・デュポンポリケミカ

ル(株)製、エチレンエチルアクリレート金属塩、

6) KFポリマー(商品名)、呉羽化学工業(株)製、

7) タケラックA-310又はタケラックA-3(いずれも商品名、武田薬品工業(株)製)、ウレタン系接着剤。

8) EVAL-E(エバールE、商品名)、(株)クラレ製、エチレン-ビニルアルコール共重合体。

9) サランUB(商品名)、旭化成(株)製、塩化ビニリデン/アクリル酸エステル系共重合体。

10) アドマーQB01(商品名)、三井石油化学(株)製、エチレン含有量が8モル%のプロピレン・エチレン・ブロック共重合体。

11) バイレンフィルム(商品名)、東洋紡(株)製、

12) ノバテックスL-300(商品名)三菱化成工業

(株) 製、低密度PE、

【0054】表6に示す如く、本発明の環状樹脂を他の樹脂と積層すると、PE、PPのフィルムよりも酸素の透過量が極めて少ない。また、積層フィルムの樹脂の種類によって違いがある。即ち、実施例17<実施例16<実施例13、14、15となつたが、差が小さいので評価記号は同じになつた。また水蒸気透過の差も小さいので評価記号は同じになつた。

【0055】なお、本輸液用容器に注射用食塩水を入れて高圧蒸気殺菌（温度115～120℃で30分間）処理を行なつたが、何れの実施例の容器にも溶着、変形、白化などの異常は認められない。従って本発明の軽い柔軟な輸液容器は、ビタミン剤、糖質輸液剤、電解質輸液剤、アミノ酸輸液剤、高カロリー輸液剤に適用し、容器内に空気を供給することなく胴部を変形させることにより、該製剤液を点滴投与を行う、即ち自然滴下できる衛生的な容器になる。なお、積層樹脂の厚さを厚くし、アルミニウムフィルムを接着すると、PTP（Press Through Pack）用にも適用できる。

【0056】実施例21：ボトル成形と評価

PP（商品名 モディックP-300F、三菱油化（株）製）100重量部に、無水マレイン酸3重量%をグラフトしたポリエチレン10重量部及びイルガノックス1076 0.2重量部をヘンセルミキサーで混合し、押出機に供給し、次にEVOH（エチレン量30モル%、商品名 エバールF、クラレ（株）製）を中間層用第2押出機に供給した。EVOHと本発明樹脂（a）の1:2混合樹脂を第3押出機に供給し、更に第4押出機から内層として樹脂（a）を供給し、バリソン円筒にする。このバリソンをボルト型のブローライン型に、窒素ガス15kg/cm<sup>2</sup>、温度145～170℃に吹き込み、ボルトを延伸成形した。図4に示すような内容量500mlの多層容器とする。1は本発明の環状オレフィン系樹脂、2は本体部、8は容器口部、9は溶着栓、10は熱溶着部、13は他の樹脂を示す。ボトルを洗净、乾燥した。得られたボトル内に大豆油を入れ口栓を溶着し、2ヶ月間、室温（25～30℃）に放置して、大豆油の過酸化物価（日本油脂協会指定の方法、試料1gを酢酸、クロロホルムの混合液に溶かし、飽和KI溶液1mlを加え、10分間放置した後水30mlを加えて振盪し、0.01NのNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液で滴定する）を測定した。測定値は1.5であった。市販のPP容器は同様に試験して、3.0であった。なお大豆油のヨウ素値は125である。

【0057】実施例22：ボトル成形の評価

エチレン・プロピレン共重合樹脂（エチレン量8モル%、三菱油化（株）製）を外層用押出機に供給し、次にナイロン樹脂（商品名グリルアミドTR25 三菱化成（株）製）とPE（商品名ウルトゼット、三井石油化学（株）製）の比4:1の混合樹脂を他の押出機に、更に

前記ナイロン樹脂と本発明環状樹脂（b）1:2の混合物を熱可塑化したものを第3の押出機に供給、第4の押出機（内層用）には本発明の樹脂（b）を供給し、中空パイプ状バリソンを成形した。実施例21と同様に、窒素ガスを吹き込み、図4に示す形状のボトルを延伸成形した。ボトルを洗净・乾燥し、ボトル内に大豆油を入れ、実施例21と同様な試験を行なつた結果、2ヶ月後の大豆油の過酸化物価は1.9であった。食品衛生法の器具及び容器包装の基準3には、PE及びPPを重合体成分として含有する合成樹脂の器具又は容器包装に関しては溶出試験で蒸発残留物は30ppm以下と規定しているが、実施例21及び実施例22のボトルはいずれも1ppm以下であった。

【0058】実施例23：ボトル成形

PET（バイロンGM：東洋紡（株）製）、次に無水マレイン酸変性エチレン重合体（無水マレイン酸量：1重量部、三菱油化（株）製）とナイロンMXD6（商品名、三菱瓦斯化学（株）製）1:1の混合樹脂、本発明の環状樹脂（f）を、それぞれ別々の射出成形機（シリンドラーテンプレート温度260～280℃）を使用して、金型内温度約80℃にて有底バリソンを成形した。次いで二軸延伸成形機にて温度160～180℃、窒素圧力約20kg/cm<sup>2</sup>にて図5に示すボトルを成形した。図5の（b）部分は（a）部分のボトルの容器本体の部分断面を示し、熱溶着部10は混合樹脂及び/または接着剤からなることを意味する。図5のボトルは粉末薬に使用する、容器口部8をゴム栓15で嵌合密封し、その上にブルーリング16を付けた本発明の環状樹脂のキャップ18に固定してある。粉末20（薬）の使用に際しては、ゴム栓15に注射針を刺し、容器内に注射用蒸留水を加えて粉末20を溶かし、更に点滴用輸液セットを使用することによって衛生的な薬液にて投与する容器になる。

【0059】実施例24：ボトル成形

ソアノールE（商品名、日本合成化学（株）製、エチレン酢酸ビニル、90%ケン化物）75重量部と変性低密度ポリエチレン〔アドマーQB（商品名）三井石油化学（株）製〕を25重量部を混合物とした樹脂を中間層物とし、その両面層体に本発明の環状樹脂（d）を積層する、多層有底バリソンを射出成形機（シリンドラーテンプレート温度250～280℃）に成形する。該バリソン容器を温度140～160℃、圧力15kg/cm<sup>2</sup>の窒素ガスを吹き込んで、内容積500mlの図5のボトルを二軸延伸ブローリングを行ない製造した。

【0060】実施例25：容器（少量試料）

本発明の環状実施例（c）100重量部に対して、イソブレン-イソブチレン共重合ゴム（JSR Butyl 268：日本合成ゴム扱い品）20重量部を混合し、温度230～260℃にて射出成形して図6に示す少量試料用容器を成形した。この容器から注射器にて1ml以下の試料21を採取することができる。22は注射用

針刺し位置、23は目盛り、24は溶着シートである。  
またこの容器は試料の品質保証も高い。

## 【0061】

【発明の効果】本発明は環状オレフィン系化合物又は架橋多環式炭化水素系化合物を重合体成分とする樹脂を含む材料で衛生品容器を作成するか、例えばガラス、金属、プラスチック等からなる容器の表面に上記樹脂を積層することにより、(1)医薬品、栄養剤、食品、化粧品等の内容物の初期の品質を保持できる効果が大きい、(2)酸・アルカリ液に不活性で、容器表面からの微粒子などの剥離、面の吸着が少なく衛生性が高い、(3)環境即ち熱、酸素、空気、湿度(水分)、光(紫外線)等の外的因子、外力など個々及び総合的な因子により内容物への影響を少なくできる、(4)J P 12、U S P、B S、I S O、厚生省告示などの種々の公定試験に合格する、という特徴を有する衛生的な容器となるので、非常に有利である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の環状樹脂製アンプル容器に薬液を充填した状態を示す断面図である。

【図2】ガラス製バイアル内面に本発明の環状樹脂を積層した容器の断面図である。

【図3】本発明の環状樹脂を用いて作成した輸液剤用容器の断面図である。

【図4】本発明の環状樹脂製ボトルの説明図断面図である。

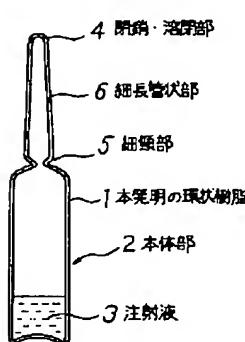
【図5】本発明の環状樹脂製ボトルの一例と断面図であり、特に容器口にゴム栓を使用した例である。 \*

\*【図6】本発明の一具体例である環状樹脂製少量試料用容器の概略図である。

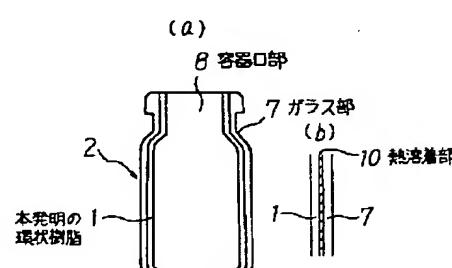
## 【符号の説明】

1	本発明の環状樹脂
2	本体部
3	注射液
4	閉鎖・溶閉部
5	細頸部
6	細長管状部
7	ガラス部
8	容器口部
9	溶着栓
10	熱溶着部
11	懸垂け
12	他の樹脂
13	接着剤
14	混合樹脂
15	ゴム栓、
16	ブルリング
17	容器口のシール突起
18	環状樹脂のキャップ
19	キャップのシール突起
20	粉末薬
21	試料
22	注射用針刺し位置
23	目盛
24	溶着シート

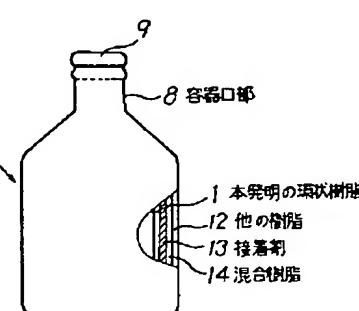
【図1】



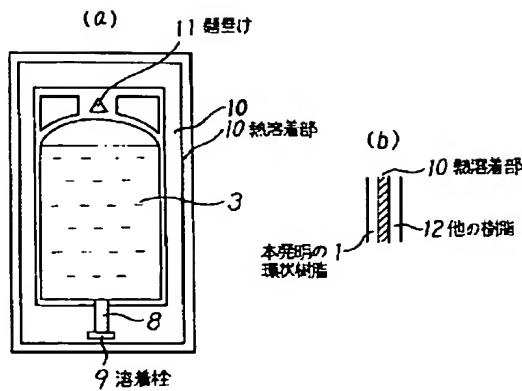
【図2】



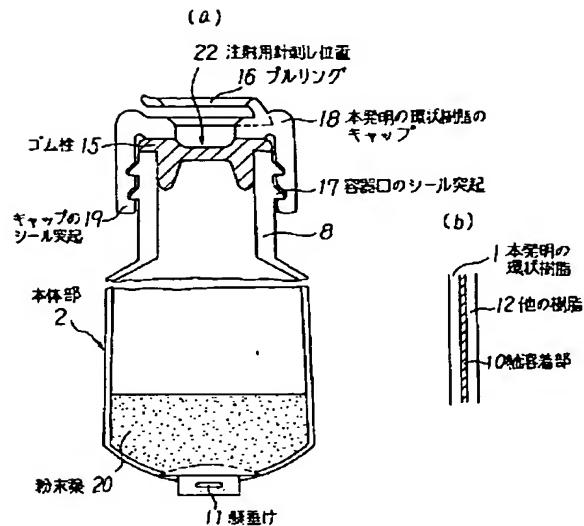
【図4】



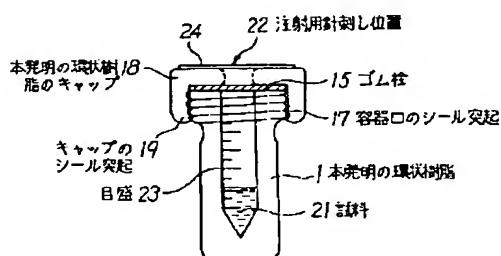
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(S1) Int.CI.<sup>3</sup>

B 32 B 27/00

B 65 D 1/09

85/84

C 08 F 20/16

C 08 L 45/00

識別記号

104

府内整理番号

7344-4F

F 1

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**